10,19

О термодинамических параметрах адиабатически изолированного тела

© Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: n.gorobey@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 января 2021 г.
В окончательной редакции 16 января 2021 г.
Принята к публикации 21 января 2021 г.

Предложено определение основных термодинамических функций для адиабатически изолированного тела с постоянной внутренней энергией в рамках формализма ковариантной квантовой теории с репараметризационной инвариантностью собственного времени. Модификация не меняет динамическое содержание теории на классическом уровне, но позволяет определить унитарный оператор эволюции в квантовой теории. В этом операторе собственное время является мерой внутреннего движения тела. Переход к статистической механике осуществляется виковским поворотом собственного времени в комплексной плоскости. В результате получено представление статистической суммы изолированного тела в виде евклидова функционального интеграла на пространстве замкнутых траекторий в конфигурационном пространстве. Для заданной внутренней энергии определена средняя обратная температура и свободная энергия, которые лежат в основе термомеханики адиабатически изолированного тела.

Ключевые слова: температура, мнимое время, функциональный интеграл, статистическая сумма.

DOI: 10.21883/FTT.2021.05.50818.003

1. Введение

Применение распределения Гиббса к изучению статистических свойств изолированного тела следует рассматривать как приближение [1] , поскольку оно предсказывает флуктуации энергии тела, тогда как энергия изолированной системы есть величина постоянная. Считается, что для тел макроскопических размеров флуктуациями можно пренебречь и распределение становится точным. Другой аспект этой проблемы — определение температуры тела, если оно не находится в контакте с термостатом. Если тело большое, оно само может служить термостатом, и мы хотим знать его температуру, отвечающую заданной величине его внутренней энергии. Здесь мы ограничиваем рассмотрение классическим пределом высоких температур, где для простейших систем с линейными взаимодействиями справедлив закон равнораспределения энергии. К линейным взаимодействиям мы относим: а) отсутствие взаимодействия вообще (идеальный газ) и б) силы, подчиняющиеся закону Гука в системе гармонических осцилляторов (модель Эйнштейна твердого тела). Как определяется в этом случае абсолютная температура хорошо известно. Затруднения начинаются при необходимости учета нелинейности (ангармонизма) сил межатомного взаимодействия. Хорошо известное явление термического расширения [2] можно рассматривать как результат работы внутреннего теплового давления в ангармонической системе [3], но эта работа осуществляется за счет тепла, поступающего извне. Закон равнораспределения в этом случае нуждается в корректировке, поскольку часть тепла идет на работу теплового давления. Особенно наглядно это проявляется в термоупругом эффекте [4–6], где изменение температуры при адиабатическом деформировании тела часто носит парадоксальный характер: температура уменьшается при растяжении тела, т. е. при совершении работы внешних сил. Указанные проблемы также связаны с проблемой термализации (достижения состояния теплового равновесия) в некоторых системах [7,8,9], которая в последнее время вызывает большой интерес [10,11,12].

В проблеме определения температуры изолированного тела можно увидеть аналогию с проблемой времени в динамических теориях, где допустимы произвольные преобразования этого параметра (имеется ковариантность). Простейший пример — частица в релятивистской механике с произвольной параметризацией ее мировой линии. В квантовой теории функциональный интеграл Фейнмана [13] в этом случае содержит дополнительное интегрирование по собственному времени частицы [14]. Это означает, что время теряет смысл параметра эволюции. Переход от времени в квантовой теории к температуре в классической статистической механике осуществляется виковским поворотом в комплексной плоскости времени [13,15]. Этот переход был использован в работе [16] для получения уравнения состояния макроскопического тела как условия, ограничивающего его микроскопическое статистическое распределение. В настоящей работе для определения температуры изолированного тела в качестве дополнительного условия, ограничивающего статистическое распределение, рассматривается закон сохранения энергии.

2. Время и температура изолированного тела

Рассмотрим изолированную механическую систему с покоящимся центом масс, описываемую функцией Лагранжа

$$L(u,\bar{u}) = \frac{1}{2}\, m_{ik}\dot{u}_i\dot{u}_k - V(u). \tag{1}$$

Поместим эту систему в класс ковариантных теорий, считая теперь параметр времени функцией произвольного параметра: $t = t(\tau)$. Стандартные правила квантования [17,18] в этом случае приводят к ковариантному пропагатору в виде функционального интеграла Фейнмана с дополнительным интегралом по параметру времени [13]:

$$K = \int\limits_0^\infty dt \int \prod_t du \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int\limits_0^t dt\, L(u,\dot{u})\right]. \tag{2}$$

Этот дополнительный интеграл лишает пропагатор (2) динамического смысла. Однако имеется возможность вернуть динамический смысл пропагатору, (2) не меняя правил ковариантного квантования, если допустить модификацию исходной классической теории, предложенную в [16]. В данном случае в качестве дополнительного условия к исходному лагранжиану (1) следует взять уравнение Эйлера–Лагранжа для времени $t(\tau)$, и таковым служит закон сохранения энергии

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{1}{2}\, m_{ik}\dot{u}_i\dot{u}_k + V(u)\right] = 0. \tag{3}$$

Этот подход к определению времени, как меры внутреннего движения в изолированной системе, имеет универсальный характер. Теперь модифицированная функция Лагранжа

$$\widetilde{L} = L + \dot{\lambda}\left[\frac{1}{2}\, m_{ik}\dot{u}_i\dot{u}_k + V(u)\right]. \tag{4}$$

содержит новую обобщенную координату λ — множитель Лагранжа, соответствующий дополнительному условию (3). Нетрудно видеть, что каноническим импульсом этой обобщенной координаты служит энергия системы

$$p_\lambda = \frac{1}{2}\, m_{ik}\dot{u}_i\dot{u}_k + V(u) = E. \tag{5}$$

Квадратичная зависимость импульса p_λ от остальных обобщенных скоростей приводит к необходимости извлечения квадратного корня для определении времени t. Таким образом, время определяется движением физических степеней свободы системы, а меру интегрирования в функциональном интеграле ограничивает соответствующая δ-функция. Окончательно модифицированный ковариантный пропагатор для изолированной системы принимает вид

$$\widetilde{K} = \int\limits_0^\infty dt \int \prod_t du \prod_t \delta\left(\int \frac{\sqrt{m_{ik}\dot{u}_i\dot{u}_k}}{\sqrt{2[E-V(u)]}} - t\right) \times \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int\limits_0^t dt\, L(u,\dot{u})\right]. \tag{6}$$

Мы возьмем (6) за основу для перехода к статистической механике в случае изолированного тела. Переход осуществляется [6,8] заменой в (6) вещественного времени t мнимым параметром

$$t \to -i\sigma, \tag{7}$$

где $\sigma \in [0,\beta]$, $\beta = 1/kT$, где мы положили для простоты $\hbar = 1$. Кроме того, суммирование теперь следует вести по всем замкнутым траекториям системы в конфигурационном пространстве, удовлетворяющим неравенству

$$V(u) - E \geq 0. \tag{8}$$

Таким образом, приходим к определению статистической суммы для изолированного тела в виде евклидова функционального интеграла

$$\widetilde{Z} = \int\limits_0^\infty d\beta \int \prod_\sigma du\delta\left(\oint\limits_l \frac{\sqrt{m_{ik}\dot{u}_i\dot{u}_k}}{\sqrt{2[V(u)-E]}} - \beta\right) \times \exp\left[-\int\limits_0^\beta d\sigma L(u,\dot{u})\right], \tag{9}$$

где точкой теперь обозначена производная по сигма.

Статистическая сумма является функцией энергии тела. Структура евклидова функционального интеграла (9) указывает на экспоненциальный характер для распределения вероятностей и в этом случае. Тогда среднее значение обратной температуры может быть определено следующим образом:

$$\langle\beta\rangle = -\frac{d}{dE}\ln\widetilde{Z}. \tag{10}$$

Теперь все сводится к вычислению функционального интеграла (9). Здесь мы ограничимся простыми примерами, в которых понятие температуры не имеет смысла, но они являются поучительными.

Первый пример — свободно движущаяся частица. Неравенство (8) выполняется только при $E = 0$, т.е. только для покоящейся частицы. Температура в этом случае не определена. Это означает, в частности, что свободное движение центра масс тела должно быть исключено из его полной энергии, что мы и сделали с самого начала.

Второй пример — гармонический осциллятор с евклидовой энергией

$$E = -\frac{1}{2}\left(\frac{dq}{d\sigma}\right)^2 + \frac{1}{2}\omega^2 q^2. \tag{11}$$

Решение дифференциального уравнения (11) (интеграл в аргументе δ — функции в (9)) определяет обратную температуру замкнутой траектории длины l в этом случае уравнением

$$\mathrm{ch}(\omega\beta) = 1 + \frac{2\omega}{\sqrt{2E}}\, l. \tag{12}$$

Действие в показателе экспоненты для таких траекторий равно

$$I_E = \frac{E}{2\omega}\, \mathrm{ch}(\omega\beta)\, \mathrm{sh}(\omega\beta). \tag{13}$$

Нет необходимости вычислять статистическую сумму и температуру в этом случае. Температура, хотя формально и определена, не пропорциональна энергии колебаний и зависит от параметров осциллятора. Физически осмысленное определение температуры следует ожидать для больших систем.

В том случае, если формулой (10) определена средняя (обратная) температура $\langle\beta\rangle$ изолированного тела, можно определить также эффективную свободную энергию

$$F_{eff} = -\langle\beta\rangle^{-1} \ln \widetilde{Z}. \tag{14}$$

При наличии внешнего силового поля, свободная энергия необходима для формулировки уравнения состояния [19]. Таким образом, данное здесь определение основных термодинамических функций состояния позволяет построить термомеханику адиабатического деформирования твердого тела на новой аксиоматической основе.

3. Заключение

Статистическую механику изолированной системы, также как и ковариантную квантовую механику, можно строить на внутреннем определении основных физических величин. В частности, температура изолированного тела теперь определена статистическим распределением, заданным евклидовым функциональным интегралом (9) на пространстве замкнутых траекторий в конфигурационном пространстве системы. Для малых систем (нанометровый уровень и ниже) данное определение статистического распределения температуры следует считать приближением, также как и дополнительное уравнение сохранения энергии (3) в квантовой механике. Следует ожидать, что для больших систем макроскопических размеров это статистическое распределение однозначно определяет температуру T, входящую в распределение Гиббса.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

Список литературы

[1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 583 с.
[2] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Гостехиздат, М. (1957). 524 с.
[3] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
[4] J.P. Joule. Proc. R. Soc. **8**, 355 (1857).
[5] W. Thompson (Lord Kelvin). Trans. Roy. Soc. Edinburgh. **20**, 261 (1853).
[6] A.A. Benam, G. Viola, T. Korakianitis. J. Therm. Anal. Calorim. **100**, 941 (2010).
[7] T. Dauxois, S. Ruffo. Scholarpedia **3**, 5528 (2008).
[8] M.A. Porter, N.J. Zabusky, B.H u, D.K. Campbell. Am. Scientist. **97**, 214. (2009).
[9] M. Onorato, L. Vozella, D. Proment, Y.V. Lvov. Proc. Nat. Acad. Sci. USA (PNAS) **112**, 4208 (2015).
[10] R. Anufriev, S. Gluchko, S. Volz, M. Nomura. ACS Nano. **12**, 11928 (2018).
[11] O.S. Loboda, E.A. Podolskaya, D.V. Tsvetkov, A.M. Krivtsov. Continuum Mechanics and Thermodynamics (2020). DOI: 10.1007/s00161-020-00921-0.
[12] V.A. Kuzkin, A.M. Krivtsov. Phys. Rev. **101**, 042209 (2020).
[13] Р. Фейнман, А. Хибс. Квантовая механика и интегралы по траекториям. Мир, М. (1968). 383 с.
[14] Jan Govaerts. A note of the Fradkin-Vilkovisky theorem, CERN-TH (1988). 5010/88.
[15] Р. Фейнман. Статистическая механика. Мир, М. (1975). 407 с.
[16] Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко. ФТТ **62**, 2135 (2020).
[17] H.C. Ottinger. A Philosophical Approach of Quantum Field Theory (2018). DOI: 10.1017/9781108227667.
[18] M.E. Peskin, D.V. Schroeder. Introduction of Quantum Field Theory. CRC Press. (2019). 866 p.
[19] Н.Н. Горобей, А.С. Лукьяненко. ФТТ **61**, 650 (2019).

Редактор Д.В. Жуманов